

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of :

Gérard MARTIN et al.

Serial No. : Unassigned

Filed : January 27, 2004

For : PROCESS FOR HEAT TREATMENT OF HYDROCARBON  
FEEDSTOCKS BY A FURNACE THAT IS EQUIPPED WITH  
RADIANT BURNERS

**SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),  
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	03/00.944	January 27, 2003

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is  
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to  
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,



I. William Millen, Reg. No. 19,544  
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO  
& BRANIGAN, P.C.  
Arlington Courthouse Plaza I  
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400  
Arlington, Virginia 22201  
Telephone: (703) 243-6333  
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET-2121

Date: January 27, 2004

IWM:pdK:\PET\2121\Submission of Priority Documents.doc

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



21

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 08 OCT. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planché', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11354\*02

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 010801

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

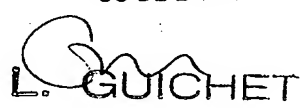
REMISE DES PIÈCES DATE <b>27 JAN. 2003</b> LIEU <b>cg</b>  N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>27 JAN. 2003</b>		Réservé à l'INPI <b>0300944</b> <b>27 JAN. 2003</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE  INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Direction Propriété Industrielle 1 & 4 avenue de Bois Préau 92852 RUEIL MALMAISON CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) HC/MBG					
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°		Date	
		N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>		Date	
Demande de brevet initiale		N°		Date	
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE CHARGES HYDROCARBONÉES PAR FOUR ÉQUIPE DE BRÛLEURS RADIANTS.					
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE			
Prénoms					
Forme juridique					
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Domicile ou siège	Rue	1 & 4 avenue de Bois Préau			
	Code postal et ville	92852 RUEIL MALMAISON CEDEX			
	Pays	FRANCE			
Nationalité		FRANCAISE			
N° de téléphone (facultatif)		01 47 52 62 72		N° de télécopie (facultatif) 01 47 52 70 03	
Adresse électronique (facultatif)					
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»					

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**  
**page 2/2**

**BR2**

REMISE DES PIÈCES DATE 27 JAN. 2003 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI 0300944	DB 540 @ W / 010801
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		HC/MBG	
<b>6 MANDATAIRE</b> <i>(s'il y a lieu)</i>			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
	Pays		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR(S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Etablissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance <i>(en deux versements)</i>		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention <i>(joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence)</i> : AG	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  	

La présente invention se place dans le contexte des fours de traitement thermique de charges hydrocarbonées tels que ceux utilisés en production d'éthylène, ou d'oléfines supérieures, à partir de coupes diverses pouvant aller de l'éthane au gazole, mais le plus souvent faisant appel à des charges appelées naphta dont les points d'ébullition s'étendent de 40 à 200°C environ. Ces fours sont appelés four de vapocraquage. L'invention peut également s'appliquer aux fours de vaporéformage tels que ceux utilisés pour la production de gaz de synthèse à partir de coupes hydrocarbonées diverses allant généralement du butane-propane au naphta. Elle peut enfin s'appliquer aux déshydrogénations de coupes paraffiniques telles que la coupe C3 ou C4, pour lesquelles le contrôle de la température dans des limites étroites est absolument nécessaire.

Plus généralement, l'invention concerne tout type de four dans lequel la chaleur émise par des brûleurs est transmise essentiellement par radiation à un faisceau d'échange tubulaire à l'intérieur duquel circule la charge hydrocarbonée à traiter, et pour lequel un contrôle strict du profil de température doit être exercé tout au long du faisceau d'échange. Dans la suite du texte on parlera essentiellement de four de vapocraquage comme illustratif des possibilités d'application de la présente invention, mais son domaine d'application est en fait plus large.

L'architecture des fours de vapocraquage peut être décrite de la manière suivante en référence à la figure 1.

Ces fours sont généralement construits comme des ensembles de plusieurs unités fonctionnelles, généralement deux, partageant en commun la cheminée (26) et certains éléments de structure. Chaque unité fonctionnelle comprend une section supérieure de convection (2) et une section inférieure de radiation (1). La section de radiation contient plusieurs faisceaux de radiation en parallèle (11), généralement verticaux, et ayant chacun la même définition géométrique ou des définitions géométriques très voisines. Chacun des parcours défini par un élément complet du faisceau s'appelle "passe". Un faisceau est donc un ensemble de  $n$  passes identiques fonctionnant en parallèle.

Généralement les faisceaux parallèles, appelés aussi "passes", sont appariés par groupe de deux à la fin de la zone de radiation de manière à simplifier la conception



de la ligne reliant l'extrémité de sortie des tubes du faisceau à un échangeur externe au four (24), destiné à assurer un refroidissement rapide des effluents.

La zone de convection (2); située au dessus de la zone de radiation (1) dans le sens de l'écoulement des fumées, contient un certain nombre de faisceaux de convection tel que (25) qui récupère la chaleur sensible des fumées. Ces faisceaux sont dédiés au préchauffage de la charge et à la production de la vapeur d'eau utilisée pour la dilution de la charge. La liaison entre la sortie du faisceau de convection destiné à la préchauffe de la charge, et l'entrée dans les faisceaux de radiation est assurée par l'intermédiaire d'une conduite non représentée sur la figure 1 qui comporte généralement une partie horizontale située à la base de la zone de radiation qui reçoit à son extrémité d'entrée la charge préchauffée et qui répartit la dite charge selon une pluralité de tubes verticaux identiques, chaque ensemble de tubes verticaux parallèles formant le faisceau de radiation.

Un faisceau de radiation tel que (11) se présente donc sous la forme d'un certain nombre d'épingles tubulaires généralement verticales, connectées par des coudes, et sensiblement situés au centre de la zone de radiation. Ces épingles sont suspendues par le haut au moyen de crochets qui traversent la partie supérieure de la zone de radiation. Dans certains fours, le faisceau de radiation est simplement constitué de tubes verticaux identiques et fonctionnant en parallèle soit de bas en haut soit de haut en bas selon l'écoulement des fluides à l'intérieur des tubes.

Le faisceau de radiation (11) est chauffé par l'intermédiaire de brûleurs à flamme disposés soit à la paroi horizontale (27) du four, soit sur les parois verticales (4). La disposition de ces brûleurs à flamme le long des parois varie selon les constructeurs, mais cette disposition est généralement choisie pour assurer un flux thermique le plus homogène possible tout au long du faisceau radiatif.

Le diamètre des tubes constituant le faisceau peut être constant tout au long du faisceau ou bien augmenter graduellement de l'entrée vers la sortie des fluides pour tenir compte de l'augmentation volumique des produits de craquage par rapport à la charge.

Souvent, le passage à un diamètre de tube plus important ( dans le sens de l'écoulement des fluides à l'intérieur des tubes) est associé à une diminution du nombre de passes. Par exemple un faisceau commençant avec 4 passes en



parallèle, peut se réduire à 2 passes après le premier parcours vertical vers le bas ou vers le haut, chaque passe ayant un diamètre supérieur à celui des 4 passes initiales, les deux passes étant elles mêmes réduites à une seule en sortie de la zone de radiation.

- 5 Généralement, les tubes du faisceau de radiation sont réalisés dans un alliage spécial d'acier à 25 % de chrome et 20% de nickel.

Les tubes sont usinés de telle sorte que la paroi intérieure des tubes ait une rugosité très faible qui permette de réduire le taux de carburation en surface. Les températures de fonctionnement de ces tubes sont généralement situées autour de

- 10 1050°C, et leur durée de vie peut aller jusqu'à 4 ans et plus. La rupture des tubes est très généralement liée au phénomène de carburation en surface.

Plus récemment, sont des alliages à plus forte teneur en nickel, typiquement jusqu'à 35% de Ni, qui ont permis d'atteindre des températures de 1100°C, ce qui se traduit alors par une réduction des temps de séjour ou par des capacités de traitement

- 15 supérieures.

La chambre de combustion est généralement équipée d'une pluralité, souvent de l'ordre de la centaine, de brûleurs à air induit ou à air soufflé. Selon les technologies proposées par les bailleurs de licence, ces brûleurs sont soit des brûleurs en sole, soit des brûleurs de façade. Dans tous les cas, les flammes issues de ces brûleurs

- 20 sont calculées de manière à éviter l'impact direct des flammes sur le faisceau de tubes de radiation.

Quand les brûleurs sont en façade, certains bailleurs de technologies proposent des équipements qui génèrent une flamme avec un angle d'ouverture très large, supérieur à 90°, de façon à ce qu'une majeure partie de la façade soit recouverte par

- 25 les flammes.

Les brûleurs sont généralement alimentés par du « fuel gaz », c'est-à-dire un gaz sous-produit par le traitement thermique des charges hydrocarbonées, ou simultanément par du « fuel gaz » et des combustibles liquides comme le naphta ou le gazole.

- 30 Le gazole utilisé comme combustible doit avoir des spécifications de basse teneur en matières minérales ( inférieure à 100 ppm), basse teneur en soufre ( inférieure à



1,0%) et une teneur limitée en métaux lourds tel que le vanadium ( inférieure à 5 ppm).

La technologie des brûleurs radiants consiste à réaliser la combustion d'un combustible gazeux ou pré-vaporisé à la surface d'un milieu poreux métallique ou  
5 céramique (on parle alors de fonctionnement en mode « flamme bleue »), ou directement à l'intérieur dudit milieu poreux (on parle alors de fonctionnement en mode « radiant »).

Dans ce dernier cas, la chaleur produite à l'intérieur du milieu poreux est d'abord transmise vers la surface externe du milieu poreux ( la surface voyant le faisceau de  
10 tubes) par conduction, puis émise par radiation vers le faisceau de tubes à chauffer. Cette technologie est apparue il y a quelques années dans des applications de fours de séchage ou de fours pour cabine de peinture automobile, applications pour lesquelles un flux de chaleur le plus uniforme possible est recherché.

Dans le cas des fours de vapocraquage, il est connu que les flammes présentent  
15 des gradients de température importants en leur sein, gradients très difficiles à estimer et à contrôler, car ils dépendent de nombreux facteurs comme les conditions d'introduction du combustible et du comburant, la nature du combustible, la géométrie du foyer, et de la plus ou moins grande proximité des autres brûleurs.

A ces gradients de température sont souvent associés des flux thermiques plus ou  
20 moins non homogènes, qui peuvent conduire à des surchauffes locales des tubes, lesquelles surchauffes entraînent un cokage accru et une carburation desdits tubes. On sait par exemple qu'un tube en acier réfractaire de type HK 40 a une résistance à la rupture qui est fortement dépendante de la température.

Celle-ci survient généralement après 200 h lorsque le tube est à une température de  
25 980 °C, et après seulement 10 h si la température est portée à 1090 °C.

On appelle dans la suite du texte brûleur radiant un système de combustion d'un mélange air -combustible caractérisé par la présence, en aval de l'introduction du dit mélange combustible dans une chambre d'alimentation, d'un panneau poreux dont la face interne communique avec la chambre d'alimentation et la face externe, c'est  
30 à dire celle qui « voit » le faisceau d'échange radiatif, transmet sa chaleur essentiellement par radiation.

La chambre d'alimentation alimente en mélange combustible l'élément poreux au sein duquel s'effectue la combustion qui pourra avoir lieu soit en mode « radiant », soit en mode « flamme bleue », selon la puissance spécifique développée, que l'on peut exprimer en  $\text{kW/m}^2$  du dit panneau.

- 5 En mode « radiant », le combustible est oxydé en totalité dans le milieu poreux, et la chaleur produite est transférée par conduction à l'intérieur du milieu poreux, puis émise par rayonnement par la surface externe ( ou aval par rapport au sens d'écoulement des gaz de combustion) du dit milieu poreux.

En mode « flamme bleue », la combustion se déroule pour l'essentiel à la surface  
10 externe du milieu poreux ou à une courte distance de ce milieu poreux. Pour des combustibles comme le gaz naturel, le fonctionnement en mode « radiant » intervient typiquement pour des puissances spécifiques comprises entre 100 et 500  $\text{kW/m}^2$ , tandis qu'au delà de 500  $\text{kW/m}^2$ , on se trouve en mode « flamme bleue ». On peut déplacer la limite séparant le mode « radiant » du mode « flamme bleue »,  
15 si tout ou partie du milieu poreux est imprégné avec une substance qui catalyse les réactions de combustion.

Le mode « radiant » permet d'avoir de très faibles niveaux d'émission de  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}$  et imbrûlés. En effet, dans ce mode, et particulièrement lorsque le milieu poreux contient une substance catalytique, la température de combustion est très  
20 sensiblement diminuée par rapport à ce qu'elle serait dans une combustion traditionnelle. Il en résulte donc une diminution très nette des émissions de  $\text{NO}_x$ .

Le brevet japonais 60-251315 décrit un four de chauffage équipé de brûleurs dits catalytiques.

Les dits brûleurs sont dotés d'une plaque de chauffe radiante sur leur face avant  
25 (c'est-à-dire la face qui est la plus proche du faisceau tubulaire). Ces brûleurs, dits catalytiques, sont disposés en un grand nombre d'étages sur les parois latérales du four. En outre, les figures jointes au brevet 60-251315 font clairement apparaître en amont de la plaque radiante un module catalytique à l'intérieur duquel s'effectue une première partie de la combustion. En amont de ce module catalytique, il y a une  
30 plaque anti-retour de flamme. La plaque de chauffe a pour effet de produire une flamme raccourcie de type « flamme bleue », tandis que le rôle de l'élément catalytique placé en amont est d'initier la combustion et d'assurer ainsi la stabilité de



la combustion grâce au maintien de la plaque de chauffe à une température comprise typiquement entre 300 et 500°C.

Ces brûleurs ne sont donc pas adaptés à des fours de vapocraquage.

Les émissions de NOx dans les foyers équipés de brûleurs traitant du « fuel gaz » ou des coupes liquides légères comme le gazole résultent principalement de l'oxydation de l'azote du comburant. On parle alors de NO "thermique", et le paramètre principal qui gouverne sa formation est la température, avec des niveaux de concentration dans les fumées qui dépassent les 100 mg/Nm<sup>3</sup> à partir de 1500 °C. Pour éviter la formation de NOx, il est donc important que les températures de flamme soient les plus faibles possibles.

Le brevet 60-251315 fait référence à un système de recirculation de fumées, qui, par un effet de dilution, permet de réduire significativement la température de flamme. Cependant, cette technique est lourde à mettre en œuvre. Elle nécessite des conduits importants pour ramener les fumées depuis la sortie du four vers les équipements de combustion. Elle peut conduire aussi à la formation d'imbrûlés.

#### Description sommaire des figures

La figure 1 représente une vue typique d'un four de vapocraquage équipé de brûleurs à flamme selon l'état de l'Art. La figure 2 est une vue en coupe d'un four selon l'invention équipé de brûleurs radiants disposés le long de ses faces latérales. la figure 3 représente le même four selon l'invention en vue de dessus. La figure 4 représente le même four selon l'invention en vue de face. La figure 5 représente un brûleur radiant équipant le four selon l'invention.

#### Description sommaire de l'invention

Un des objets de l'invention est de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. L'invention consiste à mettre en œuvre la technologie des brûleurs radiants et plus particulièrement la technologie des brûleurs radiants catalytiques, dans des fours comme les fours de vapocraquage, où les intensités de chauffage peuvent dépasser des valeurs de 500 kW/m<sup>2</sup>.

L'invention permet de résoudre un des problèmes majeurs liés à la technologie des fours traditionnels, celui du contrôle de température le long du faisceau de tubes. La

maîtrise du profil de température va permettre d'éviter les points chauds sur les tubes, et donc le cokage prématuré et la carburation des tubes. La longévité des tubes s'en trouvera ainsi accrue, ainsi que le taux de disponibilité du four.

L'invention va permettre aussi d'améliorer la sélectivité des réactions de craquage, en fonction de la distribution de produits recherchée. Elle rendra également les opérations de décokage moins délicates à conduire.

L'invention permet également de répondre aux normes de plus en plus sévères sur les émissions de NOx, qui, dans certains cas peuvent être aussi basses que 10 mg/Nm<sup>3</sup>, grâce à la possibilité de fonctionner en mode « radiant », même avec des flux thermiques élevés. L'utilisation de brûleurs radiants selon l'invention évite ainsi d'avoir recours à des stratégies lourdes de réduction des NOx comme le recyclage des fumées, ou l'adjonction de systèmes de traitement de fumées du type SCR (Selective Catalytic Reduction) en aval du four.

Enfin, l'invention permet de réaliser des fours plus compacts, et donc de réduire les investissements.

L'invention consiste donc en un procédé de traitement thermique de charges hydrocarbonées faisant appel à un four possédant au moins une chambre de radiation contenant au moins un faisceau d'échange tubulaire sensiblement vertical, à l'intérieur duquel circule la charge d'hydrocarbures à traiter, le dit four étant muni sur une partie au moins de ses parois latérales, de brûleurs radiants catalytiques, disposés sous forme de bandes horizontales réparties sur plusieurs niveaux verticaux, caractérisé en ce qu' on fait varier la puissance de chauffe selon chaque bande horizontale de manière à imposer un profil de température déterminé au faisceau d'échange tubulaire placé dans la chambre de radiation du four.

Il convient de souligner que le principe de la modulation de la puissance de chauffe est en fait très difficile à réaliser dans un four traditionnel muni de brûleurs à flamme. En effet, si le four est constitué d'une seule chambre de radiation, ce qui est la très grande majorité des cas, la modulation de la puissance de chauffe par rangée de brûleurs ne produira qu'un effet marginal du fait du volume important de la dite chambre qui va se traduire par une homogénéisation des températures au sein de la chambre du fait des échanges radiatifs.



La seule façon de parvenir effectivement à une variation contrôlée de la température le long du faisceau d'échange dans le cas d'un four traditionnel muni de brûleurs à flamme, est de subdiviser la chambre de radiation en plusieurs sous chambres disposées en série, chaque chambre conservant une homogénéité de température.

- 5 Le très grand avantage de la présente invention consiste précisément à permettre un contrôle effectif du profil de température le long du faisceau d'échange dans la chambre de radiation considérée. Ceci n'interdit absolument pas de disposer un certain nombre de telle chambres en parallèle, pour se replacer dans le cadre d'une architecture traditionnelle de four telle que décrite dans l'art antérieur.

10

Selon une caractéristique du procédé, chaque brûleur radiant est constitué d'une boîte parallélépipédique ayant une de ses faces disposée contre l'une des parois latérales du four, et la face opposée à la dite face, constituée d'un panneau poreux dont la face interne communique avec la chambre d'alimentation en combustible, et

15 la face externe radiative transmet sa chaleur au faisceau tubulaire essentiellement par radiation.

Selon une autre caractéristique du procédé, la combustion du mélange air-combustible servant à l'alimentation des brûleurs radiants catalytiques, a lieu dans

20 une zone catalytique située à l'intérieur du panneau poreux, selon un mode de combustion dit « radiant », c'est à dire que la chaleur émise par la combustion catalytique se transmet à la face externe du panneau poreux par conduction, puis vers le faisceau tubulaire essentiellement par radiation.

- 25 Selon une autre caractéristique du procédé, la combustion du mélange air-combustible servant à l'alimentation des brûleurs radiants catalytiques, pourra dans certains cas avoir lieu sur la surface externe du panneau poreux selon un mode dit de « flamme bleue ».

Selon une autre caractéristique du procédé, le combustible gazeux ou prévaporisé

30 est introduit à l'intérieur de la chambre d'alimentation par une conduite cylindrique sensiblement perpendiculaire à la paroi latérale du four, l'air de combustion étant introduit par une conduite annulaire, entourant la conduite cylindrique d'amenée du

combustible. Le mélange de l'air et du combustible gazeux ou prévaporisé a lieu juste en aval du débouché de leur conduite d'amenée respective à l'intérieur de la chambre d'alimentation, et ce mélange peut être favorisé par un obstacle situé à l'intérieur de la chambre d'alimentation, au voisinage de l'extrémité de sortie des dites conduites d'amenée.

Selon une caractéristique préférée du procédé, il est possible de pratiquer au niveau de chaque brûleur radiant, le mode de combustion dit « radiant », au sens défini plus haut, dans une gamme de flux de chaleur allant de 10 à 600 kW/m<sup>2</sup>, et préférentiellement de 100 à 500 kW/m<sup>2</sup>.

- 10 Dans le cas d'un fonctionnement du brûleur en mode de flamme bleue, il est possible de pratiquer des flux de chaleur dans la gamme 100 à 1000 kW/m<sup>2</sup>, et préférentiellement dans la gamme de 500 à 900 kW/m<sup>2</sup>.

La distance entre la surface externe des panneaux radiants et les tubes du faisceau d'échange situé dans la chambre de radiation du four, peut être réduite dans une  
15 plage de 25 à 80%, et préférentiellement de 40 à 70%, par rapport à la distance qu'il serait nécessaire de respecter dans un four utilisant le même faisceau et des brûleurs à flamme traditionnels.

Le procédé selon l'invention pourra s'appliquer aux fours de vapocraquage destinés à la production d'éthylène et de propylène.

- 20 Il pourra s'appliquer également aux fours destinés à la production de gaz de synthèse par reformage à la vapeur à partir de charges hydrocarbonées, c'est à dire à des fours dont le faisceau d'échange est, au moins en partie, rempli de catalyseur. Plus généralement, l'invention pourra s'appliquer à tout type de four dans lequel le contrôle du profil de température le long du faisceau d'échange est essentiel du  
25 point de vue réactionnel.

#### Description détaillée de l'invention

La description détaillée de l'invention sera faite au moyen des figures 2, 3, 4 et 5.

- La figure 2 correspond au cas d'un four de vapocraquage utilisant un faisceau de  
30 tubes sensiblement verticaux disposé selon un plan unique (11) placé sensiblement au centre de la chambre de rayonnement. Le combustible employé est un combustible gazeux qui peut être soit du gaz naturel, soit un autre combustible



gazeux comme par exemple le « fuel gaz », c'est à dire un combustible gazeux sous-produit par les raffineries ou les sites pétrochimiques.

Ce four comprend une zone de radiation (1), une zone de convection (2), et un conduit d'évacuation à la cheminée des gaz de combustion (3). Le four a une forme  
5 sensiblement parallélépipédique. Les parois (4) sont de préférence lisses et recouvertes de matériaux isolants. La charge à traiter arrive par une ligne (5) et alimente le faisceau (7) situé en zone de convection.

La charge est ainsi préchauffée par les fumées de combustion issues de la zone de radiation, et quitte la zone de convection par la ligne (8) pour entrer en zone de  
10 radiation par la ligne (9) qui alimente une nourrice d'alimentation (10). Cette nourrice d'alimentation est nécessaire dans la mesure où le passage du faisceau de convection au faisceau de radiation s'accompagne généralement d'une multiplication du nombre de passes.

La nourrice (10) permet une alimentation égale des différents tubes (11) constituant  
15 le faisceau de radiation. Les produits de la réaction de vapocraquage issus des différents tubes (11) sont collectés dans le tube (12) et dirigés vers la zone des traitements avals comprenant au moins une zone de refroidissement et de fractionnement, par la ligne (13).

Les tubes (11) peuvent être plus ou moins espacés les uns des autres, et l'entraxe  
20 séparant deux tubes parallèles voisins sera généralement compris entre 1 et 100 cm, et préférentiellement entre 5 et 20 cm. Le chauffage des tubes (11) est assuré par un ensemble de brûleurs radiants catalytiques selon l'invention (14).

Ces brûleurs (14) sont disposés selon plusieurs niveaux horizontaux, chaque niveau étant partiellement ou totalement recouvert par les brûleurs. Le nombre de niveaux  
25 est compris entre 2 et 30, et de préférence entre 4 et 8.

Les brûleurs (14) sont accrochés aux parois (4) par des moyens de fixation (15). Chaque brûleur est alimenté en air et en combustible par les lignes (16).

La figure 3 est une vue en coupe de la zone de radiation du four de la figure 2 selon le plan AA'. Cette zone de radiation est de forme parallélépipédique, allongée selon  
30 une plus grande dimension appelée longueur, la dimension la plus petite étant la largeur. Le rapport longueur sur largeur est de préférence supérieur à 4.



Les brûleurs radiants catalytiques (14) sont disposés de préférence sur les deux faces opposées (4) correspondant à la longueur de la zone de radiation, mais dans certains cas, on peut également disposer des brûleurs sur les faces opposées (21) correspondant à la largeur de la zone de radiation.

- 5 Les brûleurs (14), ou plus précisément les boîtes parallélépipédiques correspondantes, comme il sera expliqué en détail plus loin, sont placées de préférence de façon jointive, afin de constituer une zone de chauffage continue, appelée plus loin bande, et correspondant à un niveau horizontal, sur la quasi totalité des faces (4). Dans cette géométrie particulière, les extrémités (22) des faces (4)
- 10 seront généralement non recouvertes par les boîtes parallélépipédiques de manière à tenir compte des effets de bord, et éviter que les tubes (23) situés aux extrémités du faisceau de tubes (11) ne soient soumis à des flux radiatifs plus intenses que les autres tubes.

La figure 4 est une vue de face du faisceau de tubes (11) placé dans la zone de radiation (1). Les brûleurs catalytiques radiants (14) sont disposés le long de bandes horizontales formant un panneau catalytique radiant (31), les bandes étant espacées régulièrement ou non le long de la hauteur de la paroi (4). C'est la disposition de ces bandes horizontales (ou panneaux radiants) c'est à dire le nombre et l'espacement des dites bandes, ainsi que le nombre de brûleurs radiants que chaque bande

20 contient qui permettront de définir un profil de température déterminé le long des tubes (11).

La figure 4 représente 6 bandes horizontales régulièrement espacées, mais cette disposition particulière, purement illustrative, n'est en aucun cas une limitation.

La figure 5 est un exemple de réalisation d'un brûleur catalytique radiant selon

25 l'invention.

Le brûleur se compose d'une boîte parallélépipédique (30) fixée à la paroi (4) par des moyens de fixation (15a et 15b). Le panneau catalytique radiant (31) constitue la face de la boîte opposée à la paroi (4). Le panneau catalytique radiant (31) peut être en céramique ou en métal, et se présenter sous la forme d'un monolithe, ou de

30 fibre ou encore d'un fritté, ou sous toute forme définissant une porosité, ordonnée ou irrégulière, comprise entre 0,1 et 0,95 et préférentiellement entre 0,3 et 0,8.

Le panneau (31) est revêtu partiellement ou totalement de catalyseur selon la technique bien connu de l'Homme de l'Art. Ce catalyseur est un catalyseur de combustion choisi parmi ceux bien connus de l'Homme de l'Art, tels que les métaux précieux ou des oxydes de métaux de transition. L'invention n'est pas liée à la nature particulière du catalyseur de combustion choisi.

Il est également très important de remarquer que l'emplacement de la zone catalytique à l'intérieur du panneau radiant (31) peut être entièrement à l'intérieur du panneau radiant ( mode radiant), ou située sur sa surface externe de ce panneau ( mode flamme bleue). L'emplacement de la zone catalytique sera précisément déterminé en fonction du couplage recherché entre production de chaleur et transmission de la chaleur à l'extérieur du milieu poreux.

Dans le contexte des fours de vapocraquage, le mode préféré sera le mode « radiant », la combustion ayant lieu à l'intérieur du panneau radiant. Dans ce cas, la face externe dudit panneau, c'est à dire la face en regard du faisceau de tubes (11), sera une surface chaude radiative mais ne présentant pas de flamme, ce qui permettra une grande homogénéité de chauffe du panneau et, en combinaison avec une disposition adéquate desdits panneaux, conduira à un profil de température déterminé des tubes du faisceau (11).

Les parois (32) de la boîte (30), à l'exception de la paroi poreuse (31) correspondant au panneau radiant, sont recouvertes d'éléments (33) en matière isolante qui limiteront l'élévation de température des dites parois (32) afin d'écarter tout risque d'inflammation spontanée du mélange air/ combustible en amont de son contact avec la zone catalytique.

Les éléments (33) servent aussi à la fixation du panneau radiant (31) sur la boîte (30) en combinaison avec l'ergot de blocage (34) tel qu'indiqué sur la figure (5).

Les alimentations en air et en combustible de la boîte (30) sont assurées par des lignes concentriques (36) et (37) formant l'ensemble (16) respectivement pour l'air de combustion et le gaz combustible. De préférence, la ligne (37) sera fermée à son extrémité aval et comportera des orifices latéraux (38) de manière que le gaz combustible soit introduit radialement dans la conduite (36) d'amenée de l'air de combustion.

Le mélange air/combustible sera ainsi facilité et l'obstacle (39) qui pourra être une simple plaque défectrice, comme représenté sur la figure (5), sera placé en aval et au voisinage de l'extrémité de la conduite (36), de manière à provoquer une perturbation dans l'écoulement du pré mélange air- combustible en sortie de la  
5 conduite (36).

Il est en effet de première importance dans le contexte des fours de vapocraquage de faire pénétrer le mélange air combustible à l'intérieur du panneau radiant catalytique ( 31) dans un état aussi homogène que possible de manière à bien provoquer la combustion au niveau de la zone catalytique, et non en amont ou en  
10 aval de la dite zone.

L'allumage se fait au moyen d'un dispositif d'allumage (40) par exemple du type « bougie », le dit dispositif étant alimenté électriquement par un circuit d'allumage (41), relié à l'extérieur par une ligne (42) grâce à une connexion (43).

La bougie d'allumage sert à enflammer le mélange air combustible à la surface du  
15 panneau radiant catalytique (31) où se forme d'abord une flamme qui disparaît progressivement au fur et à mesure que le panneau radiant monte en température, jusqu'à ce que la totalité de la combustion se déplace vers l'intérieur du panneau radiant et se stabilise sur la zone catalytique.

Les éléments de fixation (44a et 44b), en combinaison avec les éléments (33)  
20 pourront être agencés de manière à permettre le coulissage latéral de la boîte (30) le long de la bande horizontale à laquelle elle appartient.

Cette opération peut être nécessitée par exemple par une rupture mécanique du panneau radiant détectée par une chute de pression dans le circuit d'alimentation en air, et éventuellement être conduite avec le four restant en fonctionnement.

25 La sécurité du brûleur radiant catalytique peut être assurée par certains moyens non représentés sur la figure 5, comme par exemple un élément non catalytique placé en amont de l'élément catalytique à l'intérieur ou à l'extérieur du panneau radiant ( 31) de manière à éviter tout risque d'inflammation de la boîte (30) dans le cas où la face interne ( c 'est à dire la face amont dans le sens de l'écoulement des fluides), de  
30 l'élément catalytique viendrait à s'échauffer anormalement. Des thermocouples peuvent également être implantés dans la zone catalytique du panneau radiant (31) de façon à s'assurer de son fonctionnement normal.

Les avantages procurés par le panneau radiant selon l'invention peuvent se résumer par les points suivants:

1) Tous les tubes du faisceau d'échange radiatif sont soumis au même profil thermique. Ils ont donc la même productivité et ils connaissent la même usure.

5

2) Les panneaux radiants étant groupés par bandes horizontales telles qu'elles que décrites dans le texte, le faisceau de tube reçoit sur la portion de hauteur correspondant à une bande horizontale donnée un flux de chaleur parfaitement défini, de sorte qu'il est possible de moduler le flux de chaleur selon les différents  
10 niveaux de bandes horizontales, et ainsi de parvenir à imposer un profil de température déterminé le long des tubes verticaux du faisceau radiatif. Cette possibilité existe déjà dans la configuration de fours utilisant des brûleurs traditionnels également répartis selon plusieurs niveaux horizontaux, mais l'existence d'une flamme associée à chaque brûleur rend la zone de chauffe beaucoup plus  
15 imprécise surtout si les courants de circulations des gaz de combustion à l'intérieur de la chambre viennent perturber la forme de la flamme. In finé, le profil de température le long du faisceau de tubes radiatif sera beaucoup plus imprécis et aléatoire dans le temps que celui obtenu dans le cadre de la présente invention.

20 3) La compacité du four peut être accrue. Il est en effet bien connu de l'homme de l'art que dans un four de vapocraquage utilisant des brûleurs à flamme traditionnels, il faut respecter des distance de sécurité entre certaines zones de la flamme et les tubes exposés à la radiation pour éviter la formation de points chauds et la corrosion des tubes. Avec les panneaux radiants selon l'invention, il est possible de réduire  
25 ces distances de sécurité dans une proportion de 25 à 80%, et plus précisément de 40 à 70%.

4) La spécification de teneur en NOx dans les fumées qui est dès à présent dans certains pays de 10 mg/Nm<sup>3</sup> peut être atteinte grâce à la possibilité de fonctionner  
30 en mode radiant, même avec des flux thermiques élevés pouvant atteindre 500 kW/m<sup>2</sup>.

Enfin, il convient de souligner que tous les avantages inhérents à la présente invention se retrouvent lorsque les tubes du faisceau radiatif sont remplis partiellement ou en totalité de catalyseur, tel que cela se rencontre dans les fours de production du gaz de synthèse par vaporeformage. Dans ce type de fours, l'invention contribuera à protéger le catalyseur contenu à l'intérieur des tubes du faisceau radiatif de tout risque de points chauds, et diminuera donc la vitesse de vieillissement du catalyseur.

#### 10 Exemple comparatif:

L'exemple comparatif suivant est destiné à illustrer l'avantage procuré par un contrôle plus fin du profil de température dans le cas d'un four de vapocraquage de naphta.

On utilise un four muni de panneaux radiants dont la puissance de chauffe sera ajustée pour simuler le fonctionnement d'un four traditionnel et d'un four selon l'invention. Pour simuler le fonctionnement d'un four classique actuel correspondant à l'état de l'art et d'un four selon l'invention, on a utilisé un tube d'échange radiatif de 7 mètres de longueur et de 2,5 cm de diamètre interne placé approximativement au centre de la zone de radiation. La circulation de la charge dans le tube a lieu de bas en haut.

Le four utilisé dans cette expérience comporte trois zones de chauffe horizontales, régulièrement espacées, et de hauteur identique, disposées le long des parois latérales comme indiqué sur la figure 3. Chaque zone de chauffe a une hauteur de 2,3 m et est constituée d'un ensemble de 6 panneaux radiants rectangulaire de 0,1 m de large par 0,5 m de haut disposés l'un au dessus de l'autre, trois par trois de chaque coté du tube d'échange radiatif formant une surface chauffante quasiment continue selon un axe sensiblement vertical.

La puissance nominale de chaque panneau radiant est de 10 kW.

Dans les deux cas, le débit de charge est ajusté pour obtenir un temps de séjour dans le tube d'échange radiatif de 0,2 s, et le rapport massique vapeur d'eau sur charge est égal à 0,6.

La température du mélange charge et vapeur d'eau à l'entrée du four est de 500°C.



Dans le premier cas correspondant au fonctionnement d'un four classique, les trois zones de chauffe sont à la même température ce qui permet de simuler le fonctionnement d'un four traditionnel. En effet, dans ce type de four, les échanges thermiques se font par l'intermédiaire des fumées et des parois latérales du four supportant les brûleurs, qui sont essentiellement à température constante compte

5 tenu des échanges radiatifs dans la chambre de radiation.  
Il s'établit alors un profil de température le long du tube d'échange sensiblement convexe, avec des flux transférés plus faibles en sortie de chambre ( c'est à dire à la partie supérieure du tube) qu'en entrée de la chambre ( c'est à dire à la partie

10 inférieure du tube d'échange).  
Pour une température des panneaux radiants de 950°C, identique sur les trois zones de chauffe, on obtient une température de sortie du tube réactionnel de 860°C, et un rendement en éthylène de 29 % poids. Le rendement en propylène, deuxième produit hautement valorisable est de 10, 5 % poids.

15 Dans le deuxième cas correspondant à un fonctionnement du four selon l'invention, on fait varier la puissance de chauffe de manière à obtenir un profil de température quasiment linéaire le long du tube réactionnel.

On diminue la puissance de chauffe du panneau radiant inférieur ( correspondant à la partie inférieure du tube réactionnel) de manière à aplatir le profil de température

20 dans cette zone.  
La température du panneau radiant intermédiaire est maintenue sensiblement identique à celle de l'exemple précédent, tandis que la température du panneau radiant supérieur

( correspondant à la partie supérieure du tube réactionnel) est augmentée d'environ

25 40°C par rapport à la température du cas précédent, ceci par une augmentation de la puissance de chauffe de ce panneau radiant supérieur.

Les calculs effectués avec le logiciel CRACKSIM indiquent que le profil de température obtenue est proche d'un profil linéaire.

La température de sortie du four s'établit à 890°C pour un rendement en éthylène

30 identique à celui du cas précédent soit 29 % poids. Le rendement en propylène est par contre largement amélioré pour atteindre 12,4 % poids, soit un gain de 1,9 points à iso rendement en éthylène.

Le gain sur l'opération d'un four de vapocraquage d'une capacité de 100 000 tonnes /an d'éthylène serait donc de 6500 tonnes de propylène par an, ce qui est tout à fait significatif.

L'augmentation du rendement en propylène à iso-rendement en éthylène est donc  
5 très sensible et correspond à un gain économique de 3,3 millions d'euros par an.



### REVENDICATIONS

- 1- Procédé de traitement thermique de charges hydrocarbonées faisant appel à un four possédant au moins une chambre de radiation contenant au moins un faisceau d'échange tubulaire sensiblement vertical, à l'intérieur duquel circule la charge d'hydrocarbures à traiter, le dit four étant muni de brûleurs radiants catalytiques, disposés sous forme de bandes sensiblement horizontales, réparties sur plusieurs niveaux verticaux, caractérisé en ce qu'on fait varier la puissance de chauffe selon chaque bande horizontale, de manière à imposer un profil de température déterminé le long du faisceau d'échange tubulaire placé dans la chambre de radiation du four.
- 2- Procédé selon la revendication 1 dans lequel chaque brûleur radiant est constitué d'une boîte parallélépipédique ayant une de ses faces disposée contre une des parois latérales du four, la face opposée à la précédente étant constituée d'un panneau poreux dont la face interne communique avec une chambre d'alimentation en combustible, et la face externe radiative transmet sa chaleur au faisceau tubulaire essentiellement par radiation.
- 3- Procédé selon l'une des revendications 1 à 2 dans lequel le panneau poreux présente une porosité comprise entre 0,1 et 0,95, et de préférence comprise entre 0,3 et 0,8.
- 4- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la combustion du mélange air combustible servant à l'alimentation des brûleurs radiants catalytiques, a lieu dans une zone catalytique située à l'intérieur du panneau poreux, selon un mode de combustion dit « radiant ».
- 5- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel la combustion du mélange air combustible servant à l'alimentation des brûleurs radiants catalytiques, a lieu sur la surface externe du panneau poreux selon un mode dit de « flamme bleue »..



6- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on pratique au niveau de chaque brûleur radiant catalytique le mode de combustion dit « flamme bleue » dans une gamme de flux de chaleur allant de 100 à 1000 kW/m<sup>2</sup>, et préférentiellement de 500 à 900 kW / m<sup>2</sup>.

5

7- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel on pratique au niveau de chaque brûleur radiant catalytique le mode de combustion dit « radiant » dans une gamme de flux de chaleur allant de 10 à 600 kW/m<sup>2</sup>, et préférentiellement de 100 à 500kW/m<sup>2</sup>.

10

8- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel la distance entre la surface externe des panneaux radiants et les tubes du faisceau d'échange situé dans la chambre de radiation du four, est réduite dans une plage de 25 à 80%, et préférentiellement de 40 à 70%, par rapport à la distance qu'il serait nécessaire de respecter dans un four utilisant le même faisceau et des brûleurs à flamme traditionnels.

15

9- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 aux fours de vapocraquage destinés à la production d'éthylène et de propylène.

20

10- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 aux fours destinés à la production de gaz de synthèse par vaporéformage à partir de charges hydrocarbonées.

25

11- Application du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 aux fours destinés à la déshydrogénation de coupes paraffiniques.



1/4

FIG.1

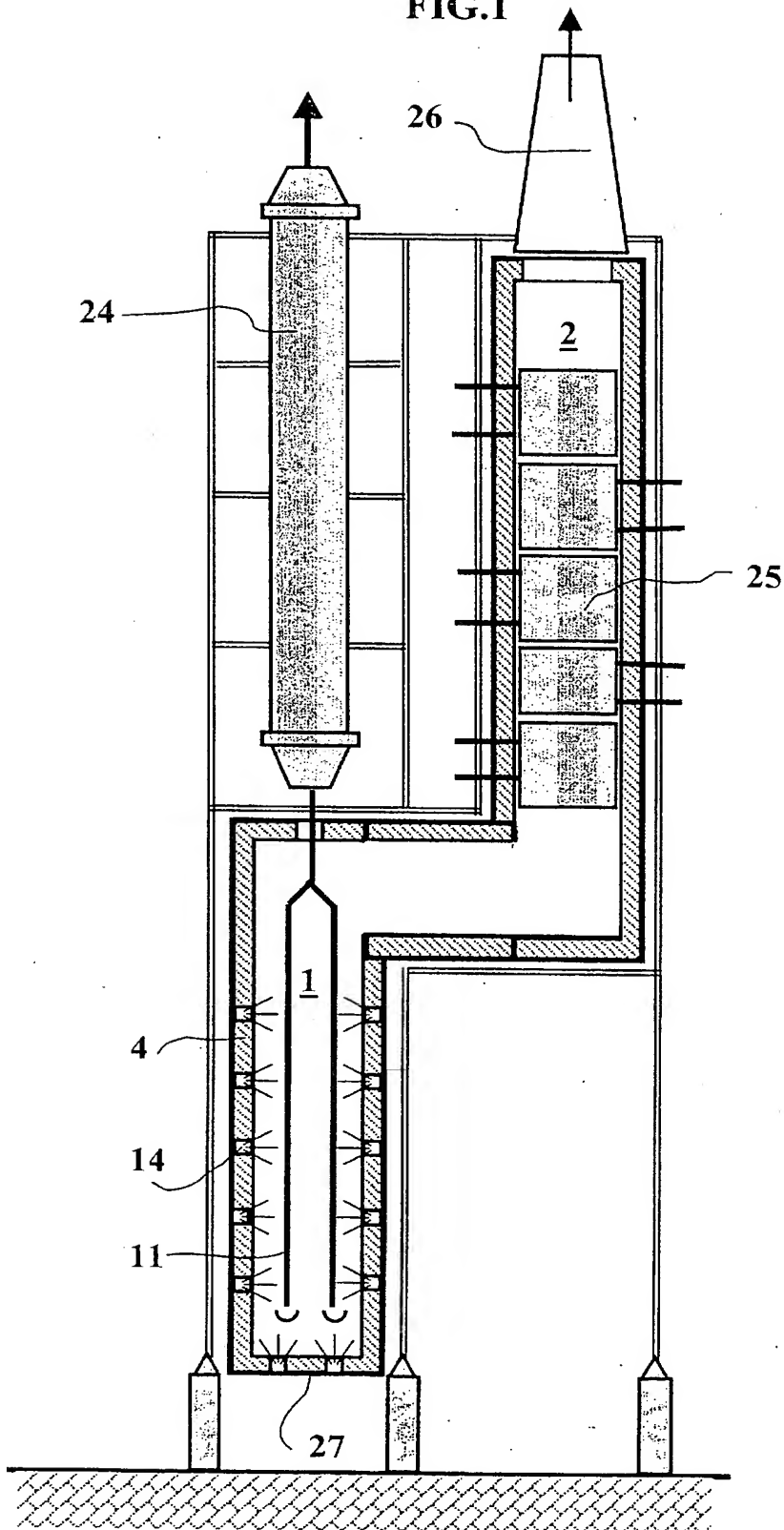
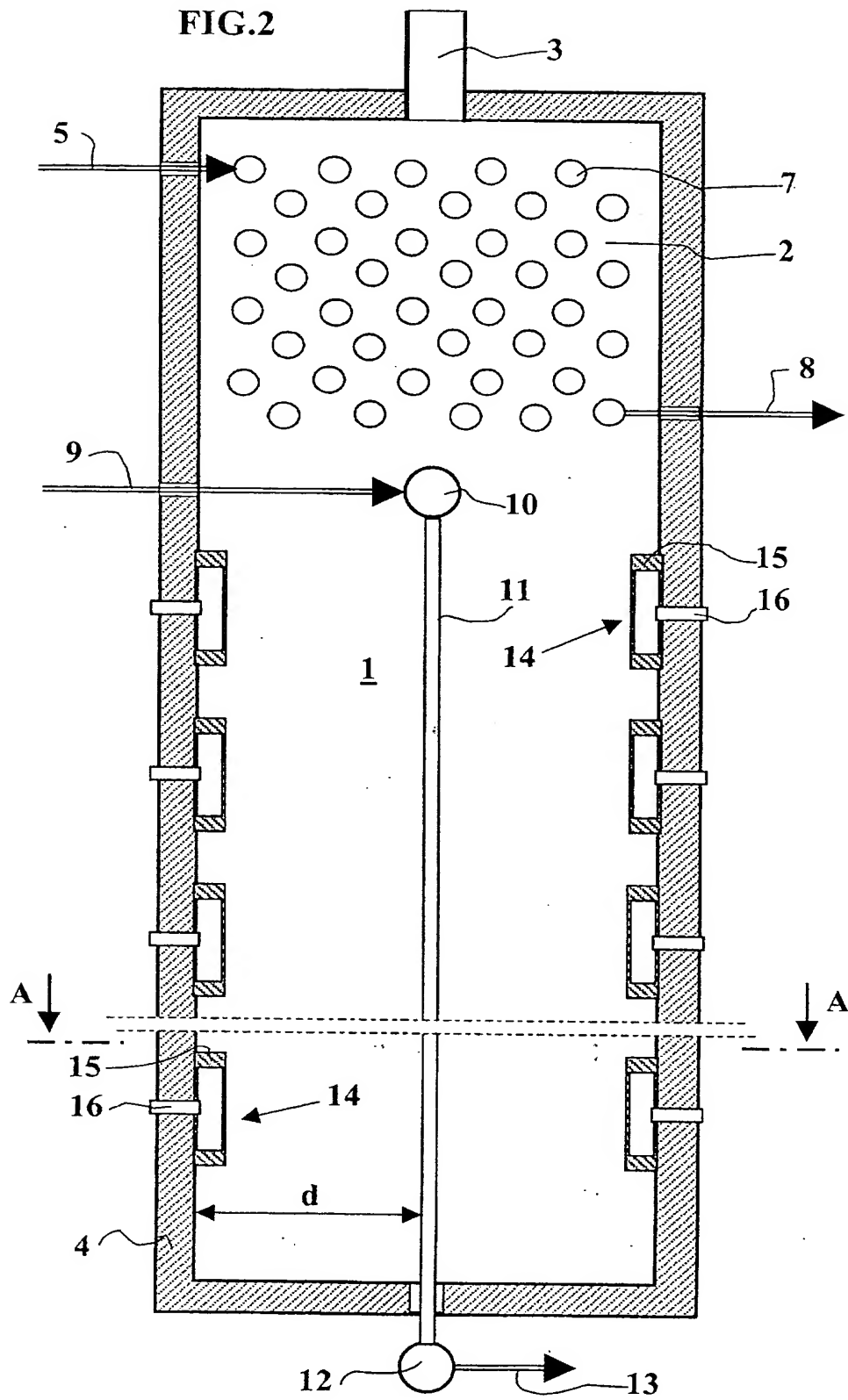
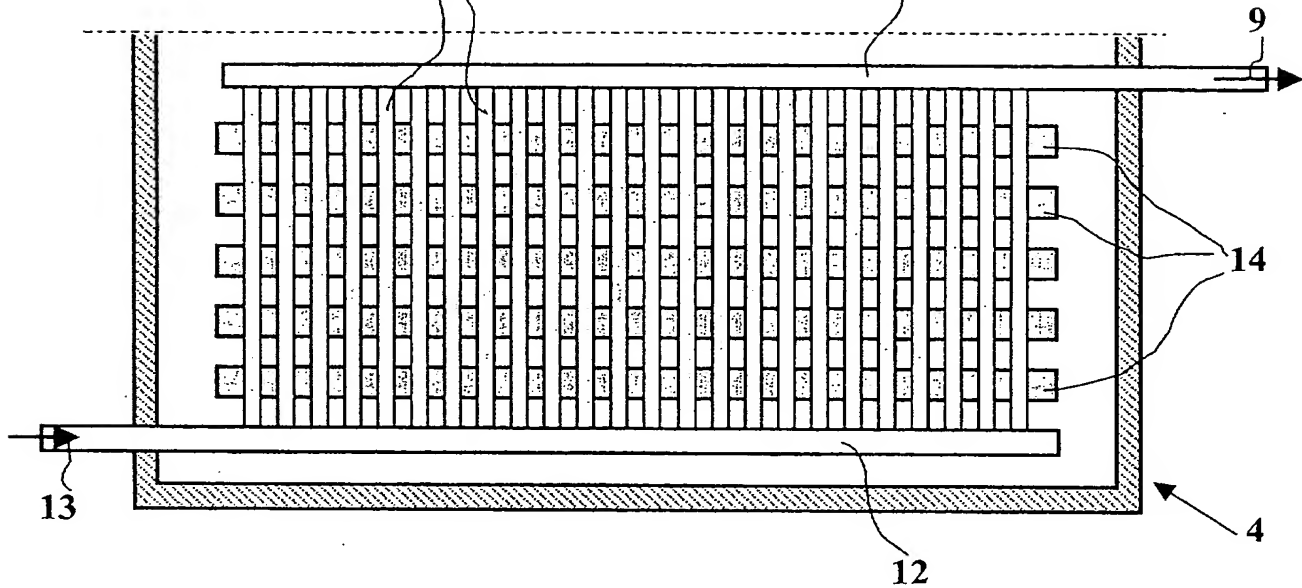


FIG.2

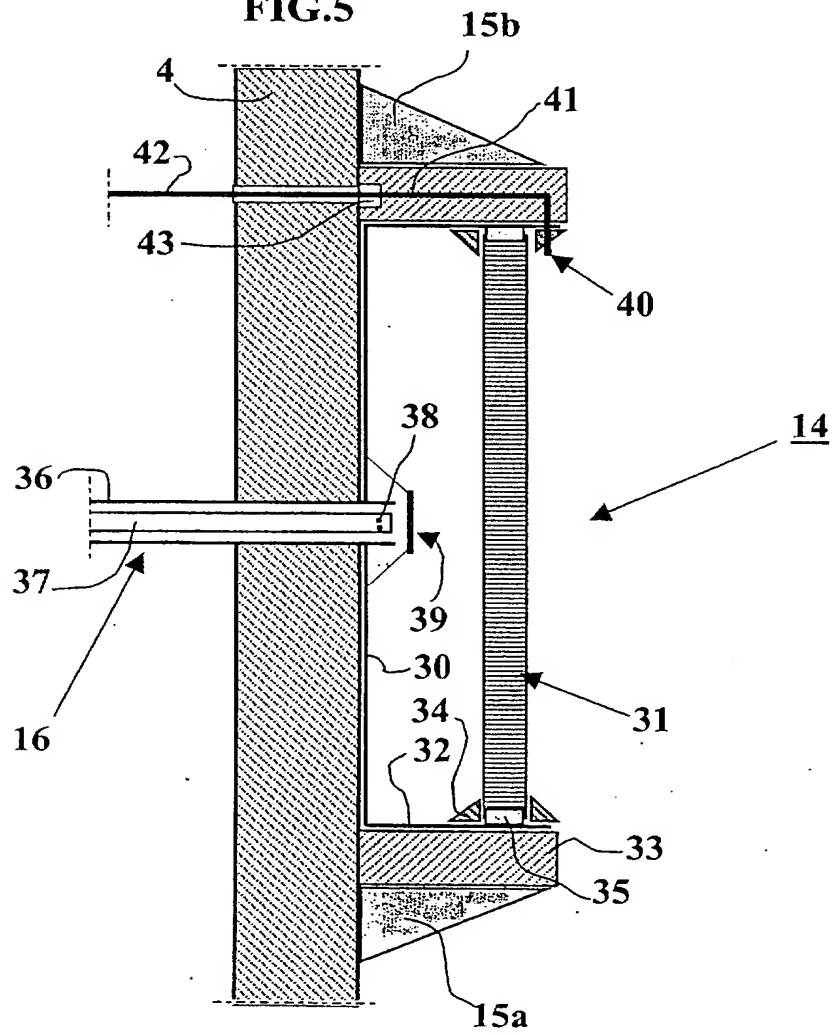




**FIG.4**



**FIG.5**



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1.../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

<b>V s références pour ce dossier (facultatif)</b>		HC/MBG
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0300944
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCÉDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE CHARGES HYDROCARBONÉES PAR FOUR ÉQUIPE DE BRULEURS RADIANTS		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<b>1</b>	Nom	MARTIN
	Prénoms	Gérard
Adresse	Rue	La petite Colline 63 chemin de Putet
	Code postal et ville	619121310 SAINT GENIS LAVAL
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>2</b>	Nom	NOUGIER
	Prénoms	Luc
Adresse	Rue	31 côte de l'Hormet
	Code postal et ville	619111101 SAINTE FOY LES LYON
Société d'appartenance (facultatif)		
<b>3</b>	Nom	LEBAS
	Prénoms	Etienne
Adresse	Rue	RN 7 Les Pins
	Code postal et ville	318121010 SEYSSUEL
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> <b>(N m t qualité du signataire)</b>  le 22 janvier 2003 Alfred ELMALEH Directeur - Propriété Industrielle		